



Н.И. Коршунова

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Екатеринбург
2010

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОУ ВПО «УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Кафедра технологии переработки пластмасс

Н.И. Коршунова

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методические указания
к лабораторным работам
для студентов очной и заочной форм обучения
Направление 240100 – Химическая технология и биотехнология
655100 – Химическая технология высокомолекулярных
соединений и полимерных материалов

Екатеринбург
2010

Рекомендовано к изданию методической комиссией инженерно-экологического факультета, протокол №3 от 24.09.2009 г.

Рецензент - доцент кафедры физической, органической химии и нанотехнологий, канд. хим. наук Т. С. Викторова

Редактор Е.Л. Михайлова
Компьютерная верстка Г.И. Романовой

Подписано в печать 11.12.10		Поз. 48
Плоская печать	Формат 60x84 1/16	Тираж 60 экз.
Заказ №	Печ. л. 2,32	Цена 12 руб. 40 коп.

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ
Отдел оперативной полиграфии

ВВЕДЕНИЕ

Методические указания предназначены для студентов при выполнении ими лабораторного практикума по дисциплине «Технология получения полимерных материалов».

Лабораторный практикум имеет целью помочь усвоению теоретического курса и способствует приобретению навыков практической экспериментальной работы. В результате выполнения цикла лабораторных работ студент получает представление о сущности технологических процессов производства олигомеров и полимеров, методах контроля сырья, технологических процессов и готовых полимеров.

Методики отражают различные технические способы получения полимеров на основе реакций полимеризации, поликонденсации, химических превращений полимеров, а также способы анализа сырья и готовых полимеров (олигомеров) в соответствии с требованиями стандартов.

Результаты работы следует представлять в виде отчета со следующим содержанием:

- титульный лист;
- цели и задачи работы;
- расчет загрузки сырья (если требуется);
- методика проведения эксперимента;
- рисунок установки;
- реакция получения полимера;
- выход полимера (по массе и в процентах);
- обсуждение результатов и выводы.

Отчет следует выполнять на отдельных листах формата А4. Оформление титульного листа приведено в прил. 1.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Цель: получить представление о блочном способе полимеризации в форме.

Задание:

изготовить форму для заливки форполимера из листового силикатного стекла;

получить полиметилметакрилат полимеризацией метилметакрилата в массе;

провести полимеризацию форполимера в форме и получить блочный полиметилметакрилат (ПММА).

Методика работы

Реактивы, г:

метилметакрилат.....	100
пероксид бензоила (лаурила).....	0,2
дибутилфталат.....	10

Оборудование:

трехгорлая колба, снабженная мешалкой с герметичным затвором, обратным холодильником, термометром;
водяная баня; стеклянные формы; термошкаф.

Ход работы

В трехгорлую колбу загружают метилметакрилат, растворяют в нем при перемешивании инициатор и пластификатор (дибутилфталат). Пускают воду в холодильник и нагревают содержимое колбы на водяной бане до 80-85 °С, выдерживают при этой температуре до образования густого сиропообразного продукта.

Полученный продукт охлаждают, разливают в формы (изготовление форм смотри ниже), заклеивают заливочное отверстие и помещают формы в термошкаф, нагретый до температуры 40-50 °С. Окончательная полимеризация производится при длительной выдержке в течение 7-8 ч в термошкафу при постепенном подъеме температуры до 55-65 °С до получения твердых образцов органического стекла.

Для извлечения органического стекла формы замачивают в воде при 40-60 °С в течение 0,5-1 ч и разнимают. Формы моют и готовят для следующего использования.

Вместо плоских стеклянных форм могут быть использованы пробирки небольшого диаметра. После заливки форполимера пробирки необходимо герметично закрыть пробкой. При выдержке в термошкафу температуру следует понизить, а продолжительность выдержки увеличить.

Примечание. Для получения окрашенного органического стекла перед началом полимеризации в мономере растворяют около 0,07 г красителя (судановый красный или судановый оранжевый).

Для получения молочно-белого органического стекла в рецептуру форполимера вводят 3,5 (1,5) г эмульсионного полистирола; количество инициатора при этом увеличивают до 0,5 (0,15-0,2) г.

Изготовление форм

Материалы: стеклянные пластинки, калька, бумага, клей.

Изготавливают 2-3 стеклянные формы размером 13x18 см с величиной просвета между стеклами 1-3 мм.

На хорошо очищенную, промытую спиртом, сухую стеклянную пластинку укладывают по углам четыре кусочка поливинилхлоридного пластика размером 10x15 мм соответствующей толщины, обернутые в кальку. Сверху кладут вторую чистую сухую стеклянную пластинку такого же размера так, чтобы края обеих пластин совпадали. Торцевые части пластинок оклеивают полосками кальки, промазанной крахмальным или казеиновым клеем. Изготовленную стеклянную форму высушивают в сушильном шкафу при температуре не выше 50 °С во избежание коробления наклеенной кальки. Чтобы придать склеенной форме большую прочность и предотвратить утечку мономера, после сушки на кальку наклеивают слой плотной кабельной бумаги и вновь высушивают форму при 50 °С.

Проделав в форме небольшое отверстие, заливают в нее форполимер так, чтобы он не доходил до верхнего края формы на 1-1,5 см. После заливки отверстие заклеивают калькой или бумагой.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Цель: получить представление об эмульсионном способе полимеризации.

Задание: провести полимеризацию стирола эмульсионным способом.

Методика работы

Реактивы, г:

стирол (свежеперегнаный).....	30
вода дистиллированная.....	100
персульфат аммония.....	0,5
кислота соляная концентрированная	

Оборудование:

трехгорлая колба вместимостью 300 см³, снабженная мешалкой с герметичным затвором, обратным холодильником, термометром;
водяная баня, снабженная контактным термометром;
фарфоровый стакан, воронка Бюхнера.

Ход работы

Персульфат аммония растворяют в воде, раствор загружают в трехгорлую колбу. Затем в колбу загружают стирол, включают мешалку, пускают воду в холодильник и нагревают колбу на водяной бане до 80 °С. Через некоторое время после начала нагревания смесь в колбе приобретает молочно-белый цвет. При 80 °С реакцию проводят 6-7 ч, после чего содержимое колбы выливают в стакан, добавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты и при нагревании и перемешивании проводят коагуляцию полимера. Полученный полистирол отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат до постоянной массы в термощкафу при 60-65 °С.

Определяют выход полимера в массовых единицах и в процентах по отношению к теоретически возможному выходу.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Цель: получить представление о суспензионном способе полимеризации.

Задание: провести полимеризацию стирола суспензионным способом.

Методика работы

Реактивы, г:

стирол (свежеперегнанный).....	10
вода дистиллированная.....	60
пероксид бензоила (лаурила).....	0,2
поливиниловый спирт.....	0,34

Оборудование:

пробирка диаметром 45 мм и высотой 190 мм, имеющая боковой отвод и снабженная механической мешалкой с герметичным затвором и обратным холодильником; водяная баня, снабженная контактным термометром; воронка Бюхнера, сушильный шкаф.

Ход работы

Заранее растворяют в дистиллированной воде при перемешивании и нагревании до 60 °С поливиниловый спирт, раствор охлаждают и профильтровывают.

В пробирке прибора в стироле растворяют инициатор пероксид бензоила (лаурила). Охлажденный до комнатной температуры водный раствор поливинилового спирта заливают в пробирку прибора, где находится стирол с растворенным в нем инициатором. Включают мешалку, пускают воду в холодильник, содержимое пробирки нагревают на водяной бане до 80 °С. Скорость мешалки регулируют так, чтобы стирол разбивался на отдельные шарики (гранулы) небольшой величины, не соединяясь в общую массу. Установленную постоянную скорость мешалки необходимо поддерживать в течение всего процесса полимеризации, не допуская перерыва в работе и остановки мешалки во избежание слипания шариков и образования бесформенного комка полимера.

Температуру водяной бани рекомендуется поддерживать точно 80 °С, не допуская перегрева. Процесс полимеризации обычно заканчивается через 3-4 ч. Контролем окончания реакции может служить опускание шариков полистирола на дно пробирки вследствие увеличения их плотности. Если при остановке мешалки гранулы не опускаются, то реакцию продолжают.

Готовый продукт извлекают из реакционной пробирки, отфильтровывают и промывают теплой водой на воронке Бюхнера, высушивают и взвешивают. Определяют выход полимера в массовых единицах и в процентах по отношению к теоретически возможному выходу.

Примечание. Для получения окрашенного продукта краситель (судановый красный, судановый оранжевый и др.) предварительно растворяют в мономере и затем ведут полимеризацию по описанной методике.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Цель: получить представление об эмульсионном способе полимеризации.

Задание: провести полимеризацию винилацетата эмульсионным способом в присутствии окислительно-восстановительной системы.

Методика работы

Реактивы, г:

винилацетат.....	50
вода дистиллированная.....	50,5
поливиниловый спирт.....	3,3
кислота уксусная концентрированная	0,63
пероксид водорода (30 %-ный).....	0,8
сульфат двухвалентного железа.....	0,0058
аммиачная вода (25 %-ная) – универсальный индикатор	

Оборудование:

трехгорлая колба, снабженная мешалкой с герметичным затвором, обратным холодильником, термометром; водяная баня, снабженная контактным термометром; рН-метр (универсальный индикатор).

Ход работы

Заранее растворяют в дистиллированной воде при перемешивании и нагревании до 60 °С поливиниловый спирт, раствор охлаждают и профильтровывают.

Охлажденный раствор поливинилового спирта загружают в колбу и при включенной мешалке вводят уксусную кислоту (содержание ее в растворе должно составлять 1,45-1,55 %), проверяют величину рН раствора, она должна быть в пределах 2,5-3. Включают холодильник и при быстро работающей мешалке из капельной воронки вводят винилацетат (предварительно следует рассчитать объем мономера). Затем вводят раствор пероксида водорода (свежеприготовленного) и сульфат двухвалентного железа в виде водного раствора с концентрацией 7-8 %.

Температуру во время полимеризации поддерживают 60 °С в течение 2 ч., затем 70 °С в течение 2-2,5 ч. Общая продолжительность реакции – 4-5 ч.

По окончании реакции содержимое колбы охлаждают до 30 °С и полученный продукт нейтрализуют аммиачной водой до величины рН 5-6. Нейтрализацию ведут при тщательном перемешивании. Определяют выход продукта в массовых единицах и в процентах по отношению к теоретически возможному.

По внешнему виду эмульсионный поливинилацетат (ПВА) представляет вязкую сметанообразную массу белого цвета, его можно использовать в качестве клея для склеивания бумаги, тканей и других материалов. Для получения эластичной клеевой пленки с высокой морозоустойчивостью в поливинилацетатные эмульсии вводят до 35 % пластификатора дибутилфталата (ДБФ). ПВА-эмульсию используют для изготовления искусственной замши, моющихся обоев.

Примечание. Для точности дозирования сульфата железа предварительно следует приготовить 7-8 %-ный раствор его в дистиллированной воде и рассчитать необходимое для введения в реакционную смесь количество раствора. Для более равномерного распределения ДБФ в массе эмульсии его предварительно эмульгируют поверхностно-активными веществами: ОП-10 или сольваром (поливиниловый спирт с 15 %-ным содержанием ацетатных групп). Для этого 0,3 г эмульгатора ОП-10 растворяют в 10 см³ воды и к раствору добавляют небольшими порциями при очень интенсивном перемешивании 10 г ДБФ. Эмульгированный ДБФ вводят при энергичном перемешивании в ПВА-эмульсию, после чего она готова к употреблению. Содержание пластификатора в эмульсии может составлять 15-35 %.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Цель: получить представление о суспензионном способе полимеризации.

Задание: провести полимеризацию винилацетата суспензионным способом.

Методика работы

Реактивы, г:

винилацетат.....	10
вода дистиллированная.....	60
поливиниловый спирт.....	0,34
или сольвар (ПВС с 15 %-ным содержанием ацетатных групп).	0,2
азо-бис-изобутиронитрил.....	0,1
растворы уксусной кислоты и бикарбоната натрия	

Оборудование:

пробирка диаметром 45 мм и высотой 190 мм, имеющая два боковых отвода и снабженная механической мешалкой с герметичным затвором и

обратным холодильником; водяная баня, снабженная контактным термометром; воронка Бюхнера.

Ход работы

Заранее растворяют в дистиллированной воде при перемешивании и нагревании до 60 °С поливиниловый спирт (сольвар), раствор охлаждают и профильтровывают.

Отдельно готовят раствор инициатора в мономере и через капельную воронку при работающей мешалке заливают его в реакционный сосуд, содержащий охлажденный до комнатной температуры водный раствор стабилизатора.

Во время реакции необходимо поддерживать величину pH 3-4, добавляя раствор уксусной кислоты или бикарбоната натрия в зависимости от pH раствора (контроль по универсальному зеленому индикатору).

Реакционную смесь нагревают на водяной бане до 65 °С в начале процесса и до 95 °С в конце, повышая температуру каждый час на 10 °С и не допуская резких колебаний температуры. Скорость вращения мешалки регулируют так, чтобы в водной фазе образовались мелкие капельки мономера. Установленную скорость поддерживают в течение 3-4 ч, пока шарики (бисер) не начнут стремиться осесть на дно пробирки в результате увеличивающейся плотности. Полимер отделяют от водной фазы фильтрованием, промывают водой и высушивают на воздухе. Определяют выход полученного полимера в массовых единицах и в процентах по отношению к теоретически возможному.

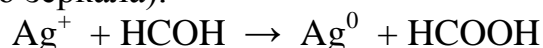
АНАЛИЗ ФОРМАЛИНА

Цель: получить представление о методиках анализа сырья.

Задание: проанализировать образец формалина.

Качественные реакции

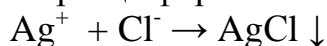
В пробирку к 5 см³ слабого водного раствора азотнокислого серебра приливают водный раствор аммиака до полного растворения в избытке реактива выпадающего вначале осадка. К полученному раствору прибавляют 2-3 капли формалина: при легком нагревании на стенках пробирки выделяется восстановленное металлическое серебро в виде блестящего зеркала (реакция серебряного зеркала):



Определение содержания соляной кислоты

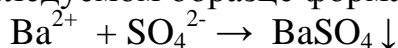
2-3 см³ формалина подкисляют 1-2 каплями азотной кислоты, не содержащей хлористых соединений, и приливают несколько капель азотно-

кислого серебра. Образование белой мути указывает на присутствие соляной кислоты в исследуемом образце формалина.



Определение содержания серной кислоты

К 2-3 см³ формалина прибавляют несколько капель раствора хлорида бария и соляной кислоты. Образование белой мути указывает на присутствие серной кислоты в исследуемом образце формалина.



Определение кислотности

10 см³ формалина помещают в колбу вместимостью 100 см³, приливают 2-3 капли спиртового раствора фенолфталеина и титруют 0,1 н водным раствором гидроксида натрия до слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 3 мин.

Объем израсходованного на титрование гидроксида натрия пересчитывают на муравьиную кислоту. Кислотность формалина (К) в граммах муравьиной кислоты в 100 см³ формалина вычисляют по формуле:

$$K = 0,0046 \cdot 10 \cdot V,$$

где V – объем точно 0,1 н раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование, см³;

0,0046 – количество муравьиной кислоты, соответствующее 1 см³ 0,1 н раствора гидроксида натрия.

Определение плотности формалина

Плотность формалина определяют при помощи ареометра при температуре 15 °С, а также с помощью пикнометра.

Оборудование:

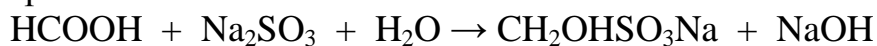
набор ареометров; цилиндр вместимостью 100 см³.

Ход работы:

Формалин заливают в цилиндр, опускают в него ареометр. Ареометр должен плавать в формалине, не касаясь дна и стенок цилиндра. Отсчет плотности ведут по нижнему мениску, записывают показания плотности с максимально возможной точностью.

Определение массовой доли формальдегида

Метод основан на титровании гидроксида натрия, образовавшегося в результате реакции формальдегида с нейтральным раствором сернисто-кислого натрия.



Реактивы:

кислота соляная или кислота серная, 0,1 н и 1 н растворы;
натрия гидроксид, 0,1 н раствор;
тимолфталейн, индикатор, 0,1 %-ный раствор;
натрий сернистокислый, 0,1 н раствор. Готовят растворением в дистиллированной воде (126±0,1) г сернистокислового натрия кристаллического безводного или (252±0,1) г кристаллогидрата сернистокислового натрия в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Раствор используют в течение 5 сут. после приготовления.

Оборудование:

колба вместимостью 250 см³;
цилиндры вместимостью 10 и 50 см³;
бюретки вместимостью 25 и 50 см³.

Ход работы

От 1,5000 до 1,8000 г анализируемого формалина взвешивают в колбе с притертой пробкой, содержащей 10 см³ дистиллированной воды.

В другую колбу помещают 50 см³ раствора сернистокислового натрия, добавляют 3-4 капли тимолфталейна (индикатора), наблюдают за окраской раствора. Если окраска раствора бледно-голубая, то раствор нейтрализуют раствором соляной или серной кислоты с концентрацией 0,1 н до исчезновения окраски. Если раствор не окрашен, то нейтрализуют его раствором гидроксида натрия до появления бледно-голубой окраски.

Нейтрализованный раствор сернистокислового натрия переливают в колбу с навеской продукта, перемешивают в течение 1-2 мин и титруют раствором соляной или серной кислоты концентрации 1 н до исчезновения голубой окраски. *(Можно нейтрализовать сразу 100 см³ раствора сернистокислового натрия, а затем использовать его на два определения).*

Массовую долю формальдегида в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,03003 \cdot 100}{m},$$

где V – объем раствора соляной или серной кислоты концентрации точно 1 н, пошедший на титрование, см³;

0,03003 – масса формальдегида, соответствующая 1 см³ раствора соляной или серной кислоты концентрации точно 1 н, г;

m – навеска анализируемой пробы, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, относительное расхождение между которыми не превышает допустимое расхождение, равное 0,5 %.

Определение массовой доли метанола

Метод основан на определении массовой доли метанола по найденным Вами значениям плотности раствора формалина и массовой доли формальдегида в формалине.

Массовую долю метанола определяют по таблице, приведенной в приложении ГОСТ 1625-89 (СТ СЭВ 2337-80), формалин технический.

Допускается массовую долю метанола X_1 в процентах вычислять по формуле

$$X = \frac{(1,1123 + (X - 37,0) 0,0030) - \rho}{0,0025},$$

где 1,1123 – плотность раствора формальдегида с массовой долей 37 %, не содержащего метанол, при температуре 20 °С, г/см³;

X – массовая доля формальдегида в анализируемом формалине, определенная Вами, %;

0,0030 – разность плотностей двух растворов формалина, имеющих одинаковые массовые доли метанола, а массовые доли формальдегида которых отличаются на 1,0 %, г/см³;

0,0025 – разность плотностей двух растворов формалина, имеющих одинаковые массовые доли формальдегида, а массовые доли метанола которых отличаются на 1,0 %, г/см³;

ρ – плотность анализируемого формалина, г/см³.

АНАЛИЗ ФЕНОЛА

Цель: получить представление о методиках анализа сырья.

Задание: проанализировать образец фенола.

Качественные реакции

1. При добавлении бромной воды к водным растворам фенола образуется белый хлопьевидный осадок трибромфенола.

2. При добавлении к 1 %-ному раствору хлорного железа нескольких капель разбавленного водного раствора фенола жидкость окрашивается в фиолетовый цвет.

3. При добавлении к 5 %-ному раствору нитрита натрия, содержащему небольшое количество серной кислоты, нескольких капель водного раствора фенола появляется сначала коричневое, затем зеленое, затем синее окрашивание (реакция Либермана).

Определение растворимости в щелочах

1,0 г фенола помещают в стаканчик с притертой пробкой и приливают из бюретки 15 см³ 2 н раствора гидроксида натрия. Смесь тщательно взбалтывают. Если получается прозрачный раствор, то фенол полностью растворим в щелочах. Если в растворе наблюдается слабая муть, это указывает на присутствие в феноле нерастворимых в щелочи примесей (например углеводородов).

Определение растворимости в воде

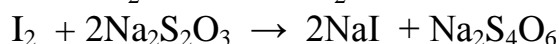
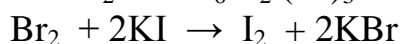
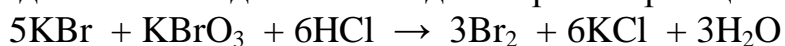
1,0 г фенола помещают в стаканчик и постепенно при взбалтывании приливают из бюретки дистиллированную воду до тех пор, пока не получится совершенно прозрачный раствор. Мерой растворимости фенола в воде служит количество см³ воды, пошедшее на его растворение.

Муть или слабая опалесценция раствора указывает на содержание в феноле нерастворимых в воде примесей (например углеводов).

Примечание. 1 г каменноугольного фенола растворяется при 15 °С в 15 см³ воды, 1 г синтетического фенола растворяется при 15 °С в 5 см³ воды.

Количественное определение фенола Йодометрический метод

В реакциях замещения бром присоединяется в о- и п-положениях по отношению к гидроксильной группе. Избыток брома определяют при добавлении йодистого калия и титровании выделившегося йода тиосульфатом натрия. Ввиду неустойчивости водных растворов брома для бромирования применяют смесь бромистого калия и бромноватистого калия (бромид-броматная смесь), которая при подкислении выделяет свободный бром по реакции



Реактивы:

бромид-броматная смесь, 0,1 н раствор. Готовят растворением 2,8 г бромноватистого калия и 10 г бромистого калия в 1 дм³ дистиллированной воды;
соляная кислота с плотностью 1,19 г/см³;
йодистый калий, 10 %-ный раствор;
тиосульфат натрия, 0,1 н раствор;
крахмал, 1 %-ный раствор.

Оборудование:

конические колбы с пришлифованными пробками вместимостью 250 см³;
колба мерная вместимостью 250 см³;
пипетки вместимостью 5, 10, 25 см³;
цилиндры мерные вместимостью 10 см³;
стакан вместимостью 50 см³;
весы лабораторные 2-го класса точности с НПВ 200 г.

Ход работы

В бюксе взвешивают 0,5000 г фенола, обливают его небольшим количеством дистиллированной воды и смывают в мерную колбу. Доводят смесь в колбе водой до метки при тщательном перемешивании. Пипеткой

отбирают 5 см³ этого раствора и помещают в коническую колбу, туда же вводят 25 см³ бромид-броматной смеси и 5 см³ соляной кислоты. Колбу закрывают, тщательно взбалтывают и оставляют стоять в темноте 15 мин при комнатной температуре. Затем в раствор вводят 10 см³ раствора йодистого калия и снова тщательно взбалтывают. Через 10 мин выделившийся йод оттитровывают 0,1 н раствором тиосульфата натрия до слабо-желтого (соломенного) цвета, добавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают титровать до обесцвечивания раствора.

Одновременно проводят контрольный опыт, в котором вместо раствора фенола берут 5 см³ дистиллированной воды.

Содержание фенола X в процентах определяют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1)K \cdot 0,001567 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 5},$$

где V – объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование рабочей пробы, см³;

V₁ – объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование контрольной пробы, см³;

250 – общий объем раствора, см³;

m – навеска фенола, г;

5 – объем раствора фенола, взятого для титрования, см³;

K – коэффициент нормальности раствора тиосульфата;

0,001567 – количество фенола, соответствующее 1 см³ точно 0,1 н раствора тиосульфата натрия, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, относительное расхождение между которыми не превышает допустимое расхождение, равное 0,5 %.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО НОВОЛАЧНОГО ОЛИГОМЕРА

Цель: получить представление о синтезе фенолоформальдегидных олигомеров.

Задание: получить новолачный фенолоформальдегидный олигомер.

Методика работы

Реактивы, г:

фенол.....	63,8
формалин, 40 %-ный.....	40
кислота соляная с плотностью 1,19 г/см ³ ...	0,638 (1 % от массы фенола)

Оборудование:

трехгорлая колба вместимостью 300 см³, снабженная термометром, мешалкой, обратным холодильником;

водяная баня, снабженная контактным термометром;

весы лабораторные не ниже 4-го класса точности с НПВ 500 г; фарфоровая чашка, термометр на 200 °С, жестяной противень.

Ход работы

В реакционную колбу загружают фенол и формалин (*произвести расчет загрузки формалина*) и при перемешивании растворяют фенол, вводят катализатор. Затем содержимое колбы медленно, со скоростью 1 °/мин нагревают на водяной бане до температуры 60-70 °С.

Реакция экзотермическая; как только смесь закипит, нагревание прекращают, баню удаляют и реакция продолжается без дальнейшего нагревания. По окончании экзотермической реакции колбу снова ставят на горячую водяную баню и продолжают нагревание до тех пор, пока смесь не разделится на два слоя: верхний – водный и нижний – смоляной (густой светло-желтого цвета).

Содержимое колбы выливают в фарфоровую чашку. После охлаждения верхний водный слой сливают, а нижний смоляной нагревают на масляной или воздушной бане, постепенно доводя температуру до 200 °С, смолообразный продукт выливают на жестяной противень и охлаждают. Получается светло-желтая твердая и легкоплавкая смола, хорошо растворимая в спирте и спирто-бензольной смеси.

Определить выход продукта, рассчитать мольное соотношение исходных фенола и формальдегида.

Примечание. Так как количество катализатора незначительно, то его удобнее вводить в виде раствора. Например, если пользоваться 1 н раствором соляной кислоты, то катализатора необходимо ввести $0,638 : 0,0365 = 17,48 \text{ см}^3$. Введение катализатора в нагретую смесь фенола и формалина, а также быстрое нагревание смеси после введения катализатора **запрещается**, так как это может привести к вспениванию и выбросу реакционной массы.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛОСПИРТА

Цель: получить представление о способе синтеза водорастворимых начальных продуктов взаимодействия фенола с формальдегидом.

Задание: получить фенолоспирт.

Методика работы

Реактивы, г:

фенол.....	25
формальдегид, 100 %-ный.....	18,685
гидроксид натрия, 100 %-ный.....	0,75

Оборудование:

трехгорлая колба вместимостью 300 см³, снабженная обратным холодильником, термометром, мешалкой;

водяная баня с контактным термометром;

весы лабораторные не ниже 4-го класса точности с НПВ 500 г.

Ход работы

Гидроксид натрия и формальдегид применяют в виде водных растворов. Узнать концентрацию имеющихся в лаборатории реактивов и сделать расчет необходимого количества сырья в массовых и объемных единицах.

В колбу загружают фенол, затем едкий натр, перемешивают, загружают формалин. Колбу нагревают на водяной бане до 60 °С и с помощью контактного термометра поддерживают эту температуру в течение 2,5-3 ч. Обогрев убирают, содержимое колбы охлаждают.

Определить выход продукта, рассчитать мольное соотношение фенол: формальдегид. Анализ фенолоспирта проводят по методикам анализа фенолоформальдегидных олигомеров.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО РЕЗОЛЬНОГО ОЛИГОМЕРА

Цель: получить представление о реакции поликонденсации фенола с формальдегидом.

Задание: получить фенолоформальдегидный олигомер резольного типа и лак на его основе.

Методика работы

Реактивы, г:

фенол.....	25,0
формалин, 40 %-ный раствор.....	26,2
аммиак, 25 %-ный раствор.....	1,25 (плотность 0,905 г/см ³)
ацетон или изопропанол	

Оборудование:

коническая колба вместимостью 250 см³, снабженная обратным холодильником; водяная баня; весы лабораторные не ниже 4-го класса точности с НПВ 500 г; вискозиметр ВЗ-4, секундомер.

Ход работы

Произвести расчет загрузки формалина, если его концентрация отличается от заданной по рецептуре. Формалин дозировать по объему.

Коническую колбу предварительно взвешивают на технических весах. Загружают в колбу фенол, формалин и катализатор реакции (водный аммиак), собирают установку с обратным холодильником, в водяную баню заливают воду.

Нагрев реакционной смеси ведут при температуре около 100 °С (кипящая водяная баня) в течение 20-40 мин (в случае бурного кипения водяной бани нагрев временно приостанавливают).

В результате реакции жидкость в колбе мутнеет и разделяется на два слоя: верхний - водный слой молочного цвета и нижний - олигомерный слой светло-коричневого цвета, который увеличивается в объеме по мере прохождения реакции. При появлении четкой границы между слоями нагрев прекращают, колбу снимают с установки. В колбу из-под крана заливают холодную воду, промывают смолу, водный слой осторожно сливают. Содержимое колбы еще раз промывают холодной водой и воду осторожно сливают для удаления непрореагировавших мономеров и достижения нейтральной реакции среды.

Взвесить колбу со смолой, определить выход смолы в массовых единицах и в процентах от теоретически возможного выхода. Рассчитать мольное соотношение фенол: формальдегид.

Приготовление лака

Из полученной смолы и растворителя готовят лак. Масса лака должна составлять 110 г. Для приготовления лака рассчитать количество необходимого растворителя в массовых и объемных единицах (плотность растворителя равна $0,8 \text{ г/см}^3$). Залить в колбу растворитель и при перемешивании получить лак (для ускорения процесса растворения содержимое колбы можно нагреть на горячей водяной бане). Приготовленный лак охладить и определить его вязкость на вискозиметре ВЗ-4.

Методика определения условной вязкости приведена ниже в работе «Анализ карбамидоформальдегидного олигомера».

Примечание. Воду после промывки олигомера в канализацию не сливать, пользоваться для этого специальной емкостью для слива химических веществ.

АНАЛИЗ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА

Цель: получить представление о стандартных методиках анализа фенолоформальдегидных олигомеров.

Задание: проанализировать полученный Вами образец олигомера. Сравнить полученные результаты с данными в прил. 2.

Определение внешнего вида

Внешний вид олигомера (фенолоспирта) определяют при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ визуальным просмотром испытуемой пробы в проходящем свете в пробирке. По другому варианту наблюдают стекающую по стеклянной палочке смолу.

Определение массовой доли нелетучих веществ (сухого остатка)

Оборудование:

стаканчик с крышкой (возможно применение стаканчика из алюминиевой фольги); весы лабораторные 2-го класса точности с НПВ 200 г; сушильный шкаф с терморегулятором; эксикатор.

Ход работы

Взвешивают стаканчик с крышкой, высушенный до постоянной массы, помещают в него 1,000-2,000 г смолы, закрывают крышкой и снова взвешивают. Покачиванием стаканчика смолу равномерно распределяют по дну, снимают крышку и вместе со стаканчиком помещают на 2 ч 20 мин в сушильный шкаф, нагретый до температуры $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Затем стаканчик закрывают крышкой и помещают в эксикатор с прокаленным хлоридом кальция не менее чем на 30 мин для охлаждения. После охлаждения взвешивают закрытый крышкой стаканчик. Массовую долю сухого остатка X в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m - m_1)}{m_2 - m_1} 100,$$

где m - масса стаканчика с крышкой и навеской смолы после сушки, г;

m_1 - масса пустого стаканчика с крышкой, г;

m_2 - масса стаканчика с крышкой и навеской смолы до сушки, г.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое двух определений, допускаемое расхождение между которыми должно быть не более 0,8 %, и записывают с точностью до целого числа.

Определение массовой доли щелочи

Резольные фенолоформальдегидные смолы получают в присутствии щелочных катализаторов, в связи с этим готовые смолы имеют $\text{pH} > 7$.

Принято независимо от типа катализатора определять щелочность в процентах в пересчете на гидроксид натрия.

Реактивы:

кислота соляная, 0,1 н раствор;

натрия гидроксид, 0,1 н раствор;

спирт этиловый;

индикатор.

Оборудование:

pH-метр-милливольтметр типа pH-340 или другого аналогичного типа со стеклянным и проточным хлорсеребряным электродами;

мешалка магнитная; чашка стеклянная вместимостью 100 см^3 ;

цилиндр измерительный с носиком вместимостью 100 см^3 ;

пипетка вместимостью 20 см^3 ; бюретка вместимостью 5 и 25 см^3 ;

весы лабораторные 2-го класса точности с НПВ 200 г.

Ход работы

По инструкции, прилагаемой к прибору, готовят к работе pH-метр.

В кристаллизационной чашке взвешивают $(1,000 \pm 0,100)$ г.

Спирторастворимые смолы растворяют в 20 см³ спирта, после чего добавляют 50 см³ дистиллированной воды. Водорастворимые смолы растворяют в 70 см³ дистиллированной воды.

Этиловый спирт и дистиллированная вода перед прибавлением должны быть нейтрализованы до pH=7.

В кристаллизационную чашку с раствором смолы погружают электроды pH-метра и при непрерывном перемешивании титруют содержимое 0,1 н раствором соляной кислоты до pH= 7.

Смолы, содержащие заведомо небольшое количество щелочи, титруют из микробюретки.

Массовую долю щелочи X в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,004 \cdot 100}{m},$$

где V – объем точно 0,1 н раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, см³,

m – масса навески смолы, г,

0,004 – количество щелочи, соответствующее 1 см³ точно 0,1 н раствора соляной кислоты, г.

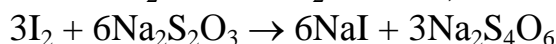
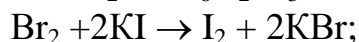
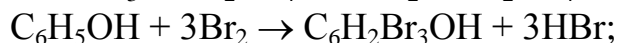
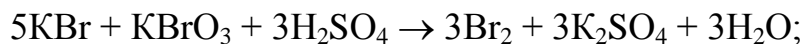
За результат измерения принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,1 % при массовой доле щелочи до 1 % и не более 0,2 % при массовой доле щелочи более 1 % при доверительной вероятности 0,95.

Определение массовой доли свободного фенола

Определение массовой доли свободного фенола производится путем отгонки фенола от смолы паром с последующим воздействием на полученный раствор фенола бромистыми соединениями.

Метод основан на способности брома замещать атомы водорода в о- и п-положениях по отношению к гидроксильной группе с образованием трибромфенола. Избыток брома определяют при добавлении йодистого калия и титровании выделившегося йода тиосульфатом натрия.

В качестве бромлирующего агента применяется раствор бромид-бромата калия, из которого при подкислении выделяется бром.



Реактивы:

бромит-броматная смесь, 0,1 н раствор, приготовленный растворением 10 г бромистого калия и 2,8 г бромноватокислого калия в 1000 см³ воды;

йодид калия, 10 %-ный раствор;

кислота соляная, раствор 1:1 или кислота серная, раствор 1:4;

тиосульфат натрия (натрий серноватистокислый), 0,1 н раствор;
крахмал растворимый, 1 %-ный раствор;
метиловый красный (метилрот), 0,2 %-ный раствор.

Оборудование:

колба коническая вместимостью 250 см³;
колба мерная вместимостью 500 см³;
колба круглодонная вместимостью 500 см³;
холодильник стеклянный;
бюретка вместимостью 25 см³;
пипетка вместимостью 25 см³;
цилиндры мерные вместимостью 10 и 25 см³;
парообразователь;
весы лабораторные 2-го класса точности с НПВ 200 г.

Ход работы

Навеску смолы 1,000-2,000 г количественно переносят в круглодонную колбу вместимостью 500 см³. К навеске приливают 150-200 см³ дистиллированной воды и 10-15 см³ соляной или серной кислоты.

Колбу соединяют с парообразователем и прямым холодильником и проводят отгонку с водяным паром, собирая дистиллят в мерную колбу вместимостью 500 см³. Отгонку заканчивают, отобрав около 500 см³ дистиллята, доводят его объем дистиллированной водой точно до метки и тщательно перемешивают содержимое колбы.

Для определения массовой доли свободного фенола пипеткой отбирают в две конические колбы с пришлифованными пробками вместимостью 250 см³ по 25 см³ полученного дистиллята, приливают из бюретки по 25 см³ бромит-броматного раствора и добавляют цилиндром по 10 см³ раствора кислоты. Смесь тщательно перемешивают и выдерживают 15 мин в темном месте при комнатной температуре.

Затем приливают цилиндром по 10 см³ раствора йодида калия, взбалтывают, выдерживают в темном месте еще 10 мин. Оттитровывают выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до соломенного цвета, прибавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания.

Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях, но вместо дистиллята берут равное ему количество дистиллированной воды.

Проводят два рабочих и два контрольных опыта.

Массовую долю свободного фенола X в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) 0,001567 \cdot 20 \cdot 100}{m},$$

где V – объем точно 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в контрольной пробе, см³;

V_1 - объем точно 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в рабочей пробе, см^3 ;

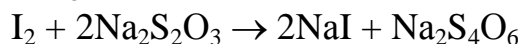
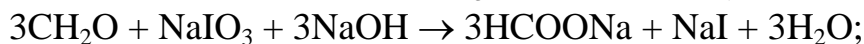
m - масса смолы, г;

0,001567 - количество фенола, соответствующее 1 см^3 точно 0,1 н раствора тиосульфата натрия, г/см^3 .

За результат измерения принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Результат вычисляют до второй значащей цифры после запятой.

Определение массовой доли свободного формальдегида

Йодометрический метод определения формальдегида основан на способности йода в щелочной среде количественно окислять альдегид в кислоту; избыток йода оттитровывают тиосульфатом натрия.



Для определения массовой доли свободного формальдегида используют дистиллят, полученный после отгонки с паром.

Реактивы:

йод, 0,1 н раствор, готовят растворением 25 г йодистого калия и 12,7 г йода в 1000 см^3 дистиллированной воды;

гидроксид натрия, 1 н раствор;

тиосульфат натрия (натрий серноватистокислый), 0,1 н раствор;

кислота серная, 1 н раствор;

крахмал растворимый, 1 %-ный раствор.

Оборудование:

колба коническая вместимостью 250 см^3 ;

бюретка вместимостью 25 см^3 ;

пипетка вместимостью 25 см^3 ;

цилиндры мерные вместимостью 10 и 25 см^3 .

Ход работы

Пипеткой отбирают 25 см^3 дистиллята, полученного при отгонке свободного фенола с водяным паром, помещают в колбу вместимостью 250 см^3 с пришлифованной пробкой, приливают пипеткой 20 см^3 0,1 н раствора йода и цилиндром 10 см^3 раствора гидроксида натрия. Колбу закрывают пробкой, взбалтывают и выдерживают 15 мин в темном месте при комнатной температуре. Затем приливают цилиндром 15 см^3 1 н раствора серной кислоты, взбалтывают и оттитровывают йод раствором тиосульфата натрия сначала до соломенно-желтой окраски, затем после добавления нескольких капель раствора крахмала до обесцвечивания.

Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях, но вместо 25 см³ дистиллята берут 25 см³ дистиллированной воды.

Проводят два рабочих и два контрольных опыта.

Массовую долю свободного формальдегида X в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 0,0015 \cdot 20 \cdot 100}{m},$$

где V - объем точно 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в контрольной пробе, см³;

V_1 - объем точно 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в рабочей пробе, см³;

m - масса смолы, г;

0,0015 - количество формальдегида, соответствующее 1 см³ точно 0,1 н раствора тиосульфата натрия.

Результат вычисляют до второй значащей цифры после запятой.

Примечание. Описанным методом нельзя пользоваться, если альдегид содержит вещества, легко вступающие в реакцию с йодом (спирт, ацетон). Метод наиболее распространен для определения формальдегида в очень разбавленных растворах.

Определение времени желатинизации

Оборудование:

прибор, представляющий собой стальную плиту размером 160x160x20 мм, горизонтально укрепленную на электронагревательном приборе мощностью 600-800 Вт. Стальная плита в боковой грани имеет отверстие для термометра, доходящее до центра плиты. На центральной части поверхности плиты очерчен квадрат размером 50x50 мм или круг диаметром (30±1) мм;

термометр; автотрансформатор типа ЛАТР-1М или другого аналогичного типа; секундомер; палочка стеклянная с оплавленным концом диаметром 5-7 мм, длиной 100-150 мм; тигель фарфоровый;

экран трехсторонний из листовой стали, выступающий над поверхностью плиты не менее чем на 155 мм;

весы лабораторные не ниже 4 класса точности с НПВ 500 г.

Ход работы

Прибор для определения времени желатинизации защищают от охлаждения экраном. Электроплитку включают в сеть через автотрансформатор и, регулируя напряжение, по термометру, вставленному в боковое отверстие плиты, устанавливают необходимую для испытания температуру (150±2) °С.

Около 1,50 г смолы, взвешенной по разности масс в фарфоровом тигле, наносят на центральную часть плиты и включают секундомер. Смолу равномерно распределяют стеклянной палочкой в пределах площади, ограниченной квадратом (окружностью), непрерывно перемешивая. Когда смола начнет густеть, из нее периодически вытягивают нити на высоту не более 2 см.

При дальнейшем нагревании смола теряет пластичность и нити обрываются. В этот момент секундомер останавливают. Время в секундах, прошедшее с момента нанесения смолы на плиту до момента обрыва нитей, принимают за время желатинизации.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов трех определений, расхождение между которыми не должны превышать 5 с.

Для очистки плиты рекомендуется применять парафин, который наносят тонким слоем на горячую поверхность плиты. Затем снимают его вместе с остатками смолы латунным скребком, после этого плиту протирают чистой тканью.

Определение плотности

Оборудование:

набор ареометров; цилиндр вместимостью 100 см³.

Ход работы

Плотность смолы определяют при температуре $(20 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$.

Смолу заливают в цилиндр, опускают в нее ареометр. Ареометр должен плавать в слое смолы не касаясь дна и стенок цилиндра. Отсчет плотности ведут по нижнему мениску, записывают значение плотности с максимально возможной точностью.

Определение водородного показателя (рН среды)

Водородный показатель определяют при температуре $(20 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ на рН-метре-милливольтметре типа рН-340 или другого аналогичного типа со стеклянным и проточным хлорсеребряным электродами по инструкции, прилагаемой к прибору.

Допускается определять рН с помощью универсального индикатора.

Определение вязкости

Оборудование:

вискозиметры типа ВПЖ-1, ВПЖ-2 или ВПЖ-4;
термостат водяной, обеспечивающий длительное поддержание постоянной температуры $(20 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$; термометр; секундомер;
ареометры; сетка проволоочная.

Ход работы

Вискозиметр для определения вязкости подбирают так, чтобы время истечения было не менее 80 с и не более 300 с. Перед испытанием вискозиметр должен быть тщательно промыт и высушен.

В термостате устанавливают температуру $(20 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$, причем отметка $20 ^\circ\text{C}$ на шкале термометра должна быть погружена в воду или выступать над ее поверхностью не более чем на 10 мм.

Вискозиметр заполняют фильтрованной через сетку смолой, устанавливают в термостате вертикально так, чтобы верхнее расширение было ниже уровня воды, и выдерживают не менее 15 мин при закрытой широкой трубке.

Время истечения смолы определяют по инструкции к вискозиметру. Проводят не менее трех параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 1 с при доверительной вероятности 0,95.

Вязкость смолы (η) в миллипаскаль · секундах вычисляют по формуле

$$\eta = C \tau \rho^{20},$$

где C – постоянная вискозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}^2$ (сСт/с);

τ – среднее арифметическое результатов времени истечения смолы, с;

ρ^{20} – плотность смолы при $20 ^\circ\text{C}$.

Вязкость вычисляют до третьей значащей цифры.

Определение условной вязкости по вискозиметру ВЗ-4

Условную вязкость определяют по методике, приведенной в разделе «Анализ карбамидоформальдегидного олигомера».

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА МАРКИ КФ-А

Цель: получить представление о реакции поликонденсации карбамида с формальдегидом.

Задание: получить карбамидоформальдегидный олигомер марки КФ-А.

Методика работы

Олигомер марки КФ-А получают поликонденсацией карбамида с формальдегидом при переменной величине рН реакционной смеси.

Реактивы, г:

карбамид, 1-я порция.....	25
формалин, 37 %-ный раствор.....	67,5
гидроксид натрия, 40 %-ный раствор.....	0,05-0,1
хлорид аммония, 20 %-ный раствор.....	0,05-0,1
карбамид, 2-я порция.....	18

Оборудование:

трехгорлая колба вместимостью 300 см³, снабженная термометром, обратным холодильником и мешалкой; водяная баня с контактным термометром; весы лабораторные не ниже 4-го класса точности с НПВ 500 г; рефрактометр.

Ход работы

Произвести расчет загрузки формалина, если его концентрация отличается от заданной по рецептуре. Формалин дозировать по объему.

В трехгорлую колбу с обратным холодильником загружают формалин, включают мешалку, определяют рН раствора и постепенным добавлением (по каплям) раствора гидроксида натрия доводят рН формалина до 7,0-7,5 (контроль по универсальному индикатору).

Первая стадия конденсации

В нейтрализованный формалин при работающей мешалке загружают первую порцию карбамида и перемешивают до образования прозрачного раствора. Включают обогрев колбы и раствор нагревают. При достижении температуры 50-55 °С проверяют величину рН, которая должна быть не ниже 7,0. Нагревание реакционной смеси продолжают до (90±2) °С и снова проверяют величину рН, которая должна быть в пределах 6,5-7,0. При температуре (90±2) °С раствор выдерживают 30 мин. По окончании выдержки рН 6,0-6,6.

Вторая стадия конденсации

При температуре реакционной смеси (90±2) °С постепенным добавлением небольшими порциями раствора хлорида аммония при непрерывном перемешивании снижают величину рН до 4,5-5,5. Контроль величины рН ведут по универсальному зеленому индикатору. Конденсационный раствор выдерживают при этих величинах рН и температуры в течение 25-40 мин. Через 10 мин после начала выдержки и далее через каждые 5 мин отбирают пробу на растворимость в холодной воде.

Для этого в пробирку наливают 10 см³ воды с температурой 13-15 °С (водопроводная вода) и добавляют 2-3 капли реакционного раствора. Проба смолы должна образовать устойчивую белую муть. Как только достигнута устойчивая белая муть, не дожидаясь по времени конца выдержки, в реакционную смесь небольшими порциями (по каплям) добавляют раствор гидроксида натрия и повышают рН реакционной смеси до 6,8-7,0. Реакционную смесь охлаждают до температуры 60-62 °С.

Третья стадия конденсации

При температуре 60-62 °С в реакционную массу добавляют вторую порцию карбамида. Доконденсация при этой температуре ведется 30-40 мин, затем смолу охлаждают до 25-30 °С. Проверяют величину рН, которая должна быть в пределах 7,0-8,5. Коэффициент рефракции должен быть 1,438-1,440.

Определить выход смолы в массовых единицах и в процентах от теоретически возможного выхода. Рассчитать мольное соотношение карбамид: формальдегид на первой и последней стадии реакции.

АНАЛИЗ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА

Цель: получить представление о стандартных методиках анализа карбамидоформальдегидных олигомеров.

Задание: проанализировать полученный Вами образец карбамидоформальдегидного олигомера.

Сравнить полученные результаты с данными прил. 3.

Определение внешнего вида

Внешний вид олигомера определяют при температуре $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ визуальным просмотром испытуемой пробы в проходящем свете в пробирке.

По другому варианту наблюдают стекающую со стеклянной палочки смолу.

В зависимости от результатов испытаний отмечают: однородная вязкая жидкость, однородная маловязкая жидкость, без механических включений или с механическими включениями, сгустками. Отмечают цвет олигомера.

Определение массовой доля сухого остатка

Массовая доля сухого остатка (концентрация смолы) является важным показателем клеевых карбамидоформальдегидных смол, определяющим условия и качество склеивания. Она выражается содержанием сухого вещества в жидкой смоле в процентах.

Оборудование:

стаканчики для взвешивания; эксикатор с прокаленным хлоридом кальция; весы лабораторные 2-го класса точности с НПВ 200 г; шкаф сушильный с терморегулятором.

Ход работы

Взвешивают стаканчик с крышкой, высушенный до постоянной массы, помещают в него 1,000-2,000 г смолы, закрывают крышкой и снова взвешивают. Покачиванием стаканчика смолу распределяют ровным слоем по дну, снимают крышку и вместе со стаканчиком помещают в нагретый до температуры $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ сушильный шкаф. Через 2 ч стаканчик вынимают, закрывают крышкой и помещают в эксикатор. После охлаждения в эксикаторе до комнатной температуры взвешивают закрытый крышкой стаканчик.

При необходимости вместо стеклянного стаканчика можно использовать одноразовый стаканчик из металлической фольги.

Массовую долю сухого остатка X в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m - m_1)}{m_2 - m_1} 100,$$

где m - масса стаканчика с крышкой и навеской смолы после сушки, г;

m_1 - масса стаканчика с крышкой, г;

m_2 - масса стаканчика с крышкой и навеской смолы до сушки, г.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое двух определений, допускаемое расхождение между которыми должно быть не более 0,8 %, и записывают с точностью до целого числа.

Определение показателя преломления

Показатель преломления (коэффициент рефракции) определяют с помощью лабораторного рефрактометра с пределами показаний 1,3-1,7 в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

Определение условной вязкости

Для характеристики карбамидных смол обычно пользуются показателем условной вязкости, которую определяют временем истечения определенного объема смолы через калиброванное сопло стандартной воронки. Для этой цели используют вискозиметры ВЗ-1, ВЗ-4, ВЗ-246 с диаметром сопел 4; 5,4 мм и сменными.

Оборудование:

вискозиметр ВЗ-4; стакан вместимостью не менее 110 см³.

Ход работы

Условную вязкость по ВЗ-4 определяют следующим образом. Воронку вискозиметра устанавливают в штативе так, чтобы верхний ее край был в горизонтальном положении. Под сопло воронки ставят сосуд вместимостью не менее 110 см³. Отверстие сопла плотно закрывают пальцем. В вискозиметр наливают смолу вровень с краями. Избыток смолы удаляют стеклянной палочкой, сдвигая смолу в горизонтальном направлении в желоб. Открывают отверстие сопла и одновременно с этим включают секундомер. Секундомер останавливают в момент первого появления прерывающейся струи жидкости и отсчитывают время истечения с погрешностью не более 0,2 с.

За величину условной вязкости X в секундах принимают среднее арифметическое значение трех параллельных определений времени истечения смолы и вычисляют по формуле

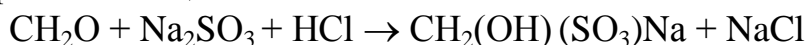
$$X = K T,$$

где K – поправочный коэффициент вискозиметра, указанный в паспорте прибора;

T – среднее арифметическое значение времени истечения смолы, с.

Определение массовой доли свободного формальдегида

Для определения содержания формальдегида применяется реакция с сульфитом натрия (сернистокислым натрием) в кислой среде. Избыток кислоты оттитровывают щелочью.



Реактивы:

кислота соляная, 0,5 н раствор;
гидроксид натрия, 0,1 н раствор, или гидроксид калия, 0,1 н раствор;
сульфит натрия (натрий сернистокислый) безводный или сульфит натрия кристаллогидрат;
тимолфталейн (индикатор), 0,1 %-ный спиртовой раствор;
магния перхлорат (магний хлорнокислый 6-водный), 60 %-ный раствор, или перхлорат магния безводный (ангидрон), 40 %-ный раствор.

Оборудование:

пипетки вместимостью 5 и 20 см³;
бюретка вместимостью 25 см³;
стаканы вместимостью 1000 и 150 см³;
цилиндр вместимостью 100 см³;
колба вместимостью 250 см³;
весы лабораторные 2-го класса точности с НПВ 200 г.

Ход работы

Для проведения испытания предварительно готовят подкисленный раствор сульфита натрия следующим образом: 20 г безводного сульфита натрия или 40 г кристаллогидрата помещают в мерный стакан со 100 см³ дистиллированной воды и перемешивают. После полного растворения соли в стакан добавляют 25 см³ 0,5 н раствора соляной кислоты, тщательно перемешивают и выдерживают раствор около часа. Раствор стабилен в течение двух недель.

Навеску смолы марок КФ-О, КФ-МТ-15, КФ-А, КФ-НФП массой 5,000-5,500 г или марок КФ-Б, КФ-Ж, КФ-БЖ массой (1,000 ± 0,100) г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³.

При испытании смол марок КФ-О, КФ-МТ-15, КФ-А, КФ-НФП в колбу со смолой приливают пипеткой 5 см³ раствора перхлората магния, для других марок смол этого не делают. В колбу добавляют 100 см³ дистиллированной воды и перемешивают. При растворении смол допускается слабая муть. Пипеткой добавляют 20 см³ кислого раствора сульфита натрия, 5 капель раствора тимолфталейна, перемешивают и **быстро** титруют 0,1 н

раствором гидроксида натрия или гидроксида калия до появления бледно-голубой окраски. При проведении параллельных определений реактивы к каждой навеске добавляют непосредственно перед титрованием. Продолжительность титрования – не более двух минут.

Параллельно проводят контрольный опыт (без навески смолы).

Массовую долю свободного формальдегида X в процентах определяют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,003 \cdot 100}{m},$$

где V_1 – объем точно 0,1 н раствора гидроксида натрия или гидроксида калия, израсходованный на титрование контрольной пробы, см³;

V_2 – объем точно 0,1 н раствора гидроксида натрия или гидроксида калия, израсходованный на титрование рабочей пробы, см³;

m – навеска смолы, г;

0,003 – масса свободного формальдегида, соответствующая 1 см³ точно 0,1 н раствора щелочи, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух определений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 0,05 % для смол марок КФ-О, КФ-МТ-15, КФ-А, КФ-НФП и 0,1 % для других марок смол. Результат записывают с точностью до сотых долей процента.

Определение концентрации водородных ионов

Концентрацию водородных ионов (величину рН) определяют потенциометрически на лабораторных рН-метрах в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору. Допускается определение рН с помощью раствора универсального индикатора.

Определение времени желатинизации

Реактивы: хлорид аммония, 20 %-ный раствор.

Оборудование:

стакан вместимостью 50 см³;

пипетка вместимостью 1 см³;

пробирки; секундомер; термометр ртутный; стеклянная или металлическая палочка; весы лабораторные не ниже 4-го класса точности с НПВ 500 г; водяная баня.

Ход работы

В стакане при температуре $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$ взвешивают 20,0 г смолы, добавляют 1 см³ 20 %-ного раствора хлорида аммония (1 % в пересчете на сухой хлорид аммония) и тщательно перемешивают в течение 1-2 мин.

Приготовленный клеевой раствор в количестве около 2 г переносят в пробирку, которую опускают в кипящую водяную баню так, чтобы уровень раствора в пробирке был на 10-20 см ниже уровня воды в водяной бане. Включают секундомер. Клеевой раствор непрерывно перемешивают стеклянной или металлической палочкой до начала его желатинизации. Время в секундах от начала погружения пробирки в кипящую водяную баню до момента потери текучести клеевого раствора принимают за время желатинизации при температуре 100 °С.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 2 с.

Оставшуюся часть клеевого раствора при периодическом перемешивании выдерживают при температуре (20 ± 1) °С до начала желатинизации. Время от момента добавления хлорида аммония до момента потери текучести клеевого раствора в часах принимают за время желатинизации при 20 °С. Если температура окружающего воздуха выше или ниже указанной, то испытания нужно проводить в водяном термостате.

Определение плотности

Оборудование:

набор ареометров; цилиндр вместимостью 100 см³.

Ход работы

Плотность смолы определяют при температуре $(20 \pm 0,2)$ °С.

Смолу заливают в цилиндр, опускают в нее ареометр. Ареометр должен плавать в слое смолы, не касаясь дна и стенок цилиндра. Отсчет плотности ведут по нижнему мениску с максимально возможной точностью.

Определение предельной смешиваемости с водой

Оборудование: цилиндр вместимостью 150 см³.

Ход работы

В цилиндр наливают 10 см³ смолы и порциями по 10 см³ добавляют дистиллированную воду с температурой (20 ± 1) °С. После добавления каждой порции воды содержимое цилиндра встряхивают или перемешивают палочкой до полного смешивания с водой. Отмечают соотношение смолы: вода, при котором начинается коагуляция смолы.

Под коагуляцией понимают образование в смеси хлопьевидных частиц смолы, прилипающих к стенкам цилиндра и плохо смешивающихся с водой. Иногда при стоянии раствора в течение 5-10 мин наблюдается образование осадка смолы.

Отмечают соотношение по объему смолы : вода, при котором смола полностью смешивается с водой и при котором начинается коагуляция.

После проведения всех анализов результаты следует оформить в виде таблицы (см. прил. 3), сравнить с показателями свойств стандартных смол и сделать вывод о пригодности синтезированной Вами смолы.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА (щелочной способ)

Цель: получить представление о реакции полимераналогичных превращений.

Задание: получить поливиниловый спирт омылением поливинилацетата.

Методика работы

Реактивы:

поливинилацетат, 30 %-ный спиртовой раствор 50 г;
спиртовой раствор щелочи (11,25 г гидроксида калия или
9 г гидроксида натрия в 100 см³ этилового спирта)..... 100 см³;
ацетон

Оборудование:

трехгорлая колба вместимостью 300 см³, снабженная мешалкой и капельной воронкой; воронка Бюхнера.

Ход работы

В колбу заливают 100 см³ спиртового раствора щелочи, включают мешалку и при комнатной температуре и энергичном перемешивании постепенно приливают по каплям из капельной воронки 50 г спиртового раствора поливинилацетата. По мере омыления поливинилацетата поливиниловый спирт осаждается из раствора. Продолжительность реакции – 2-3 ч. Порошкообразный осадок поливинилового спирта отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают ацетоном до нейтральной реакции и высушивают на воздухе.

Определить выход поливинилового спирта в массовых единицах и в процентах от теоретически возможного выхода.

Примечание. При работе со щелочью будьте осторожны. При попадании раствора щелочи на кожу необходимо быстро смыть ее водой. При попадании щелочи в глаза необходимо немедленно промыть глаза большим количеством воды, а затем нейтрализовать остатки слабыми растворами уксусной или лимонной кислоты.

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПЕНОПЛАСТА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВСПЕНИВАНИЯ

Цель: познакомиться с возможностью получения пенопласта методом химического вспенивания.

Задача: получить образцы карбамидоформальдегидного пенопласта и изучить их свойства.

Методика работы

Реактивы:

карбамидоформальдегидная смола	30 см ³
мел	8 г
кислота щавелевая, 10 %-ный раствор.....	16 см ³
ПАВ, 4 %-ный раствор.....	6 см ³

Оборудование:

стаканы вместимостью 100 см³;
шприцы вместимостью 10, 20 см³;
мерные цилиндры вместимостью 20 см³;
часовые стекла; емкость для вспенивания;
весы лабораторные 2-го класса точности с НПВ 200 г;
мешалка с регулируемым числом оборотов.

Ход работы

Уточнить с преподавателем марку смолы и ее концентрацию, поверхностно-активное вещество (ПАВ), рецептуру композиции, последовательность загрузки компонентов и методику работы.

Приготовить раствор карбамидоформальдегидной смолы требуемой концентрации, предварительно сделав расчет. Согласно рецептуре отмерить объемы (взять навески) сырья. Для дозирования смолы пользоваться шприцем на 20 см³, ПАВ – шприцем на 10 см³, кислоту щавелевую отмерить цилиндром.

Включить мешалку и при интенсивном перемешивании в емкости для пенопласта (пластиковый стаканчик) приготовить композицию из раствора карбамидоформальдегидной смолы, ПАВ, мела. После получения в стаканчике однородной смеси при непрерывном и еще более интенсивном перемешивании ввести кислотный катализатор отверждения, перемешивать 10-15 с.

Внимание! Образование качественного пенопласта возможно только при интенсивном перемешивании. Будьте внимательны и осторожны при регулировании числа оборотов мешалки! Пользуйтесь защитным экраном вытяжного шкафа!

Полученный вспененный образец оставить для отверждения и высыхания на воздухе на неделю. В течение недели образец пенопласта, как правило, высыхает не полностью. Поэтому через 3-4 дня после изготовления нужно осторожно, не разрушая целостности образца, удалить форму и оставить образец для высыхания на воздухе.

Через 1-1,5 недели образец пенопласта пилочкой разрезать на образцы прямоугольной формы, пригодные для определения плотности, влаго- и водопоглощения и прочности на сжатие. Испытания образцов производить в соответствии с ГОСТами и ТУ.

Определение плотности образцов

Оборудование:

весы лабораторные 2-го класса точности с НПВ 200 г;
линейка.

Проведение испытания

Измеряют линейные размеры образцов с помощью линейки, взвешивают и определяют плотность образцов ρ в кг/м³ по формуле:

$$\rho = \frac{1000m}{abc},$$

где m – масса образца, г,

a, b, c – линейные размеры образца, см.

Вычисляют среднее арифметическое по результатам определений плотности не менее трех параллельных образцов.

Результат записывают с точностью до целых чисел.

Определение сорбционного увлажнения (влагопоглощения) образцов

Оборудование:

весы лабораторные 2-го класса точности с НПВ 200 г;
эксикатор с керамической решеткой.

Проведение испытания

Образцы взвешивают, устанавливают на решетку над водой в эксикатор и выдерживают в течение 24 ч при температуре $(22 \pm 5)^\circ\text{C}$, после чего снова взвешивают.

Обработка результатов

Сорбционное увлажнение в процентах вычисляют по формуле

$$W_{\text{сorb}} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} 100,$$

где m_1 – масса образца после выдержки над водой, г,

m_2 – масса сухого образца, г.

Вычисляют среднее арифметическое по результатам определений сорбционного увлажнения не менее двух параллельных образцов.

Результат записывают с точностью до десятых долей процента.

Определение водопоглощения образцов

Оборудование:

весы лабораторные 2-го класса точности с НПВ 200 г;
эксикатор с керамической решеткой.

Проведение испытания

Образцы взвешивают, устанавливают на решетку в эксикатор, эксикатор заполняют водой с температурой $(22 \pm 5)^\circ\text{C}$ так, чтобы образцы были погружены в воду на (5 ± 1) мм. Уровень воды в эксикаторе необходимо поддерживать постоянным. После выдержки в течение 24 ч образцы вынимают из эксикатора и переносят на сетчатую подставку, чтобы стекла вода, и через 30 с взвешивают.

Обработка результатов

Водопоглощение (W_n^0) в процентах вычисляют по формуле

$$W_n^0 = \frac{m_3 - m_2}{V\rho_в} 100,$$

где m_3 – масса образца после выдержки в воде, г,

m_2 – масса сухого образца, г,

V – объем образца, см^3 ,

$\rho_в$ – плотность воды, г/см^3 .

Вычисляют среднее арифметическое по результатам определений водопоглощения не менее двух параллельных образцов.

Результат записывают с точностью до десятых долей процента.

Определение прочности на сжатие при 10 %-ной линейной деформации

Оборудование:

машина испытательная ИР-5026, обеспечивающая скорость нагружения образца 5-10 мм/мин, позволяющая измерить нагрузку с погрешностью, не превышающей 1 % значения сжимающего усилия, или деформацию с погрешностью не более 0,2 мм;

индикатор часового типа; линейка.

Проведение испытаний

Для проведения испытаний образец помещают в машину таким образом, чтобы сжимающее усилие действовало по оси образца, и измеряют нагрузку, при которой образец уплотняется на 10%. Измерение деформации образцов производится индикатором часового типа.

Обработка результатов

Прочность при сжатии при 10%-ной линейной деформации (σ) в МПа (кг/см^2) вычисляют по формуле

$$\sigma = \frac{P}{ab},$$

где P – нагрузка при 10 %-ной линейной деформации, Н (кгс),

a – длина образца, мм (см),

b – ширина образца, мм (см).

Вычисляют среднее арифметическое по результатам определений прочности не менее трех параллельных образцов.

Результат записывают с точностью до десятых долей процента.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев, А.Ф. Технология полимерных материалов [Текст]: учеб. пособие / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов [и др.]; под общ. ред. В.К. Крыжановского. СПб.: Профессия, 2008. 544 с.
2. Технология пластических масс [Текст] /Под ред. В. В. Коршака. Изд 3-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1985. 560 с.
3. Доронин, Ю. Г. Синтетические смолы в деревообработке [Текст] / Ю. Г. Доронин, С. Н. Мирошниченко, М. М. Свиткина. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Лесн. пром – сть, 1987. 224 с.
4. ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия [Текст]. Введ. 1988-22-04. М.: Изд-во стандартов, 1988. 22 с.
5. ГОСТ 20907-75. Смолы фенолоформальдегидные жидкие. Технические условия [Текст]. Введ. 1975-11-06, продлен 1985-29-03. М.: Изд-во стандартов, 1975. 28 с.
6. Григорьев, А. П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс [Текст] / А.П. Григорьев, О.Я. Федотова. М.: Высш. шк., 1977. Ч. 1. 248 с.; Ч. 2. 264 с.
7. Торопцева, А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений [Текст] / А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко. Л.: Химия, 1972.
8. Кухарский, М. Лабораторные работы по химии и технологии высокомолекулярных соединений [Текст] / М. Кухарский, Я. Линдеман, Я. Мальчевский, Т. Рабек. Л.: Химия, 1985.

Образец титульного листа

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра технологии переработки пластмасс

ОТЧЕТ
о лабораторной работе по дисциплине
«Технология получения полимерных материалов»
на тему
(наименование темы работы)

Студент ИЭФ-41 подпись

Фамилия И. О.

Преподаватель

доц. Коршунова Н. И.

Екатеринбург
2010

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Свойства бакелитовых лаков

Показатель	ЛБС-1	ЛБС-2	ЛБС-3	ЛБС-4	ЛБС-5	СБС-1
Внешний вид	Прозрачный раствор от красноватого до красно-бурого цвета, не содержащий взвешенных частиц					
Массовая доля, %: смолы свободного фенола, не более свободного формальдегида, не более	50-60	60-75	50-55	50-60	50-55	50-60
	10,0	11,5	8,0	8,5	8,0	9,0
	-	-	-	-	-	-
Время желатинизации, с	50-120	50-120	55-90	50-110	50-90	55-90

Свойства бакелитовых лаков

Продолжение таблицы

Показатель	ЛБС-8	ЛБС-9	ЛБС-14	ЛБС-16	ЛБС-20	ЛБС-29
Внешний вид	Прозрачный раствор от желтого до красно-бурого цвета, не содержащий взвешенных частиц					
Массовая доля, %: смолы свободного фенола, не более свободного формальдегида, не более	58-68	53--57	70-76	65-75	70-80	65-80
	-	2,5	12,0	-	10,0	16,0
	-	-	-	-	4,5	-
Время желатинизации, с	250-500	55-90	100-160	70-110	-	100-200

Свойства фенолоспиртов различных марок

Показатель	Б	В	С	Д
Внешний вид	Прозрачная жидкость от светло-коричневого до темно-вишневого цвета			
Массовая доля, %: смолы свободного фенола, не более свободного формальдегида, не более щелочи, не более	48-52	47-5	≥80	48-52
	3,0-3,5	2,0-2,5	12	4,0
	4,0-4,5	3,5-4,0	-	4,0
	1,40	0,45	-	-

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Свойства карбамидоформальдегидных смол

Показатель	Норма для марки смолы			
	КФ-А	КФ-МТ-15	КФ-О	КФ-Ж
Внешний вид	Однородная суспензия от белого до светло-желтого цвета без посторонних включений			
Массовая доля сухого остатка, %	54±1	65,5±2	66±1	67±2
Массовая доля свободного формальдегида, %, не более	0,15	0,15	0,25	0,8
Условная вязкость при (20±0,5) °С по вискозиметру ВЗ-4, с	30 - 45	50 - 80	30 - 50 45 - 70 (Ф)	-
Условная вязкость при (20±0,5) °С по вискозиметру ВЗ-1, с	-	-	-	20 - 40(Ф) 40 - 60(М) 15 - 30(Л)
Концентрация водородных ионов, рН	7,0 - 8,5	7,5 - 8,5	7,5 - 8,5	7,3 - 8,5
Время желатинизации при 100 °С, с	50 - 70	Не > 70	40 - 60	40 - 65
Смешиваемость смолы с водой при (20±1) °С в соотношении по объему 1:2	Полная			

Примечание. (Ф) – для изготовления фанеры, (М) – для изготовления мебели, (Л) – для литейного производства.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Получение полиметилметакрилата блочной полимеризацией.....	3
Получение полистирола эмульсионной полимеризацией.....	5
Получение полистирола суспензионной полимеризацией.....	6
Получение поливинилацетата эмульсионной полимеризацией.....	7
Получение поливинилацетата суспензионной полимеризацией.....	8
Анализ формалина	9
Анализ фенола.....	12
Получение фенолоформальдегидного новолачного олигомера	14
Получение фенолоспирта.....	15
Получение фенолоформальдегидного резольного олигомера.....	16
Анализ фенолоформальдегидного олигомера.....	17
Получение карбамидоформальдегидного олигомера марки КФ-А.....	24
Анализ карбамидоформальдегидного олигомера.....	26
Получение поливинилового спирта.....	31
Получение карбамидоформальдегидного пенопласта методом химического вспенивания.....	32
Рекомендуемая литература.....	36
Приложения.....	37